

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
15 août 2002 (15.08.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/062918 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C09K 5/06

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/00405

(22) Date de dépôt international : 4 février 2002 (04.02.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/01892 7 février 2001 (07.02.2001) FR
01/01770 9 février 2001 (09.02.2001) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : IN-
STITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 & 4,
avenue Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).
BOUYGUES OFFSHORE [FR/FR]; 3, rue Stephenson,
Montigny-le Bretonneux, F-78884 Saint-Quentin-Yve-
lines Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
CHOMARD, Angèle [FR/FR]; 23, rue du Rocher,
F-75008 Paris (FR). ARGILLIER, Jean-François
[FR/FR]; 4, square de l'Hippodrome, F-92210 Saint-Cloud
(FR). HIPEAUX, Jean-Claude [FR/FR]; 22, rue de la
Fraternité, F-92700 Colombes (FR).

(74) Représentant commun : INSTITUT FRANCAIS DU
PETROLE; 1 & 4, avenue Bois Préau, F-92852 Rueil Mal-
maison Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR MAKING A QUASI-INCOMPRESSIBLE PHASE-CHANGE MATERIAL, SHEAR-THINNED AND
WITH LOW HEAT CONDUCTIVITY

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN MATERIAU A CHANGEMENT DE PHASE, QUASI-INCOMPRESSIBLE,
FLUIDIFIE SOUS CISAILEMENT ET A FAIBLE CONDUCTIVITE THERMIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a method comprising the combination of a phase-change material in liquid phase (PCM), a
texturing agent selected to considerably reduce thermal convection and whereof the viscosity is reversibly reduced, under shearing;
the resulting material having a gelled consistency in neutral state, and made flowable under shearing. The phase-change mate-
rial consists of a mixture of chemical compounds of the family of alkanes: paraffin, waxes, fatty alcohols, fatty acids and the like
and the texturing agent is a bulky polymer (hydrocarbon polymers, ester or ether polymers, nixed ester-hydrocarbon polymers) a
ionomeric polymer or a di-, tri- or multiple block styrene copolymer (SBS: styrene-butadiene-styrene, SEBS: styrene-ethylene-bu-
tadiene-styrene). The invention is useful for thermal insulation of containers or pipes, and particularly for insulating hydrocarbon
transmission line).

(57) Abrégé : Le procédé selon l'invention comporte la combinaison avec un matériau à changement de phase à l'état liquide (PCM),
d'un agent texturant choisi pour réduire très fortement la convection thermique et dont la viscosité est diminuée de façon réversible,
sous cisaillement. Le matériau formé ayant une consistance gélifiée au repos, et fluidifiée sous cisaillement. Le PCM est constitué
d'un mélange de composés chimiques de la famille des alcanes: paraffines, cires, alcools gras, acides gras, etc., et l'agent texturant
est un polymère de forte masse (polymères hydrocarbonés, polymères d'esters ou d'éthers, polymères mixtes esters-hydrocarbures),
un polymère ionomère ou un copolymère styrénique di, tri ou multi-blocs (SBS: styrène-butadiène-styrène, SEBS: styrène-éthylène-
butadiène-styrène). Applications pour l'isolation thermique de récipients ou de conduites, et notamment pour l'isolation de conduite
de transport d'hydrocarbures.

WO 02/062918 A1

PROCEDE DE FABRICATION D'UN MATERIAU A CHANGEMENT DE PHASE, QUASI-INCOMPRESSIBLE, FLUIDIFIE SOUS CISAILLEMENT ET A FAIBLE CONDUCTIVITE THERMIQUE

La présente invention concerne un procédé pour fabriquer un matériau à base de matériaux
5 à changement de phase (PCM), quasi-incompressible et présentant une faible conductivité thermique, ainsi que le produit obtenu par le procédé et applications. Le matériau présente la caractéristique de pouvoir être fluidifié sous cisaillement, puis de gélifier au repos.

Le matériau selon l'invention peut servir comme isolant thermique dans de nombreux domaines, notamment pour l'isolation thermique de conduites ou pipes où circulent des
10 fluides susceptibles de changements d'état importants sous l'influence de la température : cristallisation de paraffines, dépôts d'hydrates, glaces, etc.

C'est le cas par exemple dans le domaine de la production d'hydrocarbures. L'isolation thermique des conduites sous-marines notamment s'avère dans de nombreux cas nécessaire pour maintenir les fluides en écoulement et pour éviter le plus longtemps possible la
15 formation d'hydrates ou de dépôt riches en paraffines ou en asphaltènes. Les développements en mer profonde, cumulent souvent ces inconvénients qui sont particulièrement à redouter dans le cas d'arrêts de production.

Etat de la technique

Différentes techniques de calorifugeage sont décrites par exemple dans les documents
20 suivants : FR 98/16.791, JP 2 176 299, ou WP 97/47174.

Le calorifugeage peut être effectué par différents procédés. A terre ou en faible immersion, on utilise des matériaux solides poreux cellulaires ou laineux bloquant la convection de gaz à faible conductivité thermique. La compressibilité de ces matériaux poreux interdit d'utiliser cette technique à profondeur relativement élevée.

25 Une autre technique connue consiste à envelopper la conduite d'une première couche d'un matériau poreux imbibé de paraffine par exemple dont le coefficient d'isolation thermique plus faible que ceux obtenus avec la technique de piégeage de gaz rappelée ci-dessus, et

d'une deuxième couche d'un matériau réfractaire renforçant l'effet de la première couche. Une telle solution n'est cependant pas utilisable dans l'eau.

D'autres solutions existent convenant mieux pour des utilisations à des profondeurs d'immersion élevées. On peut utiliser par exemple :

- 5 - des revêtements en matériaux polymères massifs quasi-incompressibles à base de polyuréthane, polyéthylène, polypropylène etc. qui cependant présentent une conductivité thermique assez moyenne, insuffisante pour éviter les inconvénients en cas d'arrêts de production ;
- des revêtements en matériaux syntactiques constitués de billes creuses contenant un gaz et
10 résistantes à la pression extérieure, noyées dans des liants tels que du béton, une résine époxy, etc., dont la conductivité est plus faible que celle des matériaux compacts mais qui sont nettement plus coûteux.

On peut également protéger la conduite où circulent les fluides par une conduite extérieure résistant à la pression hydrostatique. Dans l'espace annulaire entre elles, on interpose par
15 exemple un calorifuge à faible conductivité thermique laissé à la pression atmosphérique ou mis sous vide avec des cloisonnements placés à intervalles réguliers pour des raisons de sécurité.

Il est également connu d'interposer, entre la conduite et une enveloppe de protection déformable, une matrice absorbante gainant la conduite, imprégnée d'un matériau quasi
20 incompressible à changement de phase liquide/solide à une température de fusion supérieure à celle du milieu environnant et inférieure à celles des fluides circulant dans la conduite.

Les matériaux à changement de phase (PCM) se comportent comme des accumulateurs de chaleur. Ils restituent cette énergie au cours de leur solidification (cristallisation) ou
25 absorbent cette énergie au cours de leur fusion et ce, de manière réversible. Ces matériaux peuvent donc permettre d'augmenter la durée des arrêts de production sans risquer le colmatage des conduites par refroidissement prématuré de leur contenu.

Comme exemples connus de matériaux à changement de phase, on peut citer les composés chimiques de la famille des alcanes C_nH_{2n+2} , tels que par exemple des n-paraffines (C_{12} à C_{60}), qui présentent un bon compromis entre les propriétés thermiques et thermodynamiques (température de fusion, chaleur latente de fusion, conductivité thermique, capacité calorifique) et le coût. Ces composés sont stables thermiquement dans la gamme des températures d'utilisation envisagées et ils sont compatibles avec une utilisation en milieu marin du fait de leur insolubilité dans l'eau et de leur très faible niveau de toxicité. Ils sont donc par exemple bien adaptés à l'isolation thermique des conduites pour grands fonds.

La température de changement d'état de ces matériaux à changement de phase est liée au nombre de carbone de la chaîne hydrocarbonée et est donc adaptable à une application particulière. Pour obtenir un changement de phase autour de 30°C , on pourra par exemple utiliser un mélange de paraffines majoritaire en C_{18} tel que le Linpar 18-20 commercialisé par la société CONDEA Augusta S.p.A..

L'utilisation de cires, de normal paraffines, d'isoparaffines à chaîne longue (C_{30} - C_{40}) très faiblement ramifiées (1 ou 2 ramifications), d'alkylcycloalcanes branchés à chaîne longue ou d'alkylaromatiques branchés à chaîne longue également faiblement ramifiés, d'alcools gras ou d'acides gras peut également être considérée.

Au-dessus de leur température de fusion T_f , les matériaux à changement de phase (PCM) sont en phase liquide et leur viscosité est faible. Pour corriger ce défaut particulièrement gênant dans certaines applications, notamment dans la fabrication de récipients à double paroi ou de poches de stockage d'énergie, il est connu de leur ajouter un agent épaississant tel que de la silice pour les solidifier et éviter les fuites.

Les matériaux à changement de phase (PCM) présentent également l'inconvénient que leur état liquide favorise les pertes thermiques par convection.

Le procédé selon l'invention permet de fabriquer un matériau ou produit à base de matériaux à changement de phase (PCM) quasi-incompressible présentant une faible

conductivité thermique à une température supérieure à leur température de fusion T_f et fluidifié sous cisaillement.

Il comporte la combinaison, avec un matériau à changement de phase, d'un agent texturant choisi pour réduire très fortement la convection thermique à une température supérieure à la température de fusion du matériau à changement de phase.

L'agent texturant est mis en solution dans le PCM considéré de façon à donner au matériau à changement de phase une consistance de gel une fois le matériau au repos. L'agent texturant est choisi afin qu'il ait la fonction de fluidification sous cisaillement. Ainsi, l'écoulement du matériau dans un réservoir, ou une conduite peut se faire plus aisément, notamment par pompage ou coulage. Une fois en place, l'agent texturant gélifie le matériau dans le lieu où sa fonction première d'isolant thermique est recherchée.

Le produit pourra éventuellement inclure des agents anti-oxydants ou antibactériens, des inhibiteurs de corrosion ou une charge insoluble destinée à ajuster sa densité ou sa conductivité thermique, des additifs destinés à améliorer sa stabilité ou encore un solvant destiné à contrôler la viscosité.

Le produit selon l'invention trouve des applications pour l'isolation thermique en général. Il peut être appliqué en particulier pour l'isolation thermique de conduites d'acheminement d'hydrocarbures, où il est utilisé comme revêtement direct ou interposé (injecté) entre les conduites et une enveloppe extérieure de protection.

D'autres caractéristiques et avantages du procédé et du matériau produit selon l'invention, ainsi que des exemples d'application seront décrits ci-après.

DESCRIPTION DETAILLEE

Le procédé de fabrication comme on l'a vu, consiste à mettre en solution, dans un matériau à changement de phase (ci-après PCM), un agent texturant choisi pour augmenter la viscosité du PCM et diminuer la convection thermique du PCM à l'état liquide, de manière à former une substance isolante à convection bloquée ayant une consistance gélifiée au repos, et fluidifiée sous cisaillement.

Le composant liquide, constituant la phase continue, peut être un mélange de composés chimiques de la famille des alcanes C_nH_{2n+2} tels que par exemple les paraffines (C_{12} à C_{60}) ou des cires, des normales paraffines, des isoparaffines à chaîne longue (C_{30} - C_{40}) très faiblement ramifiées (1 ou 2 ramifications), des alkylcycloalcanes branchés à chaîne longue ou des alkylaromatiques branchés à chaîne longue, des alcools gras ou des acides gras. Le composant liquide représente de 60% à 99.99% de la masse du produit, le complément étant l'agent texturant.

L'agent texturant est:

- un polymère de forte masse (masse moléculaire en poids de l'ordre de 25000 à 2 millions g/mole): polymères hydrocarbonés, polymères d'esters ou d'éthers ou polymères mixtes;
- un polymère porteur de charges, et/ou des polymères ionomères. Les polymères ionomères sont des macromolécules de masse moléculaire comprise entre 1000 et 5 millions, préférentiellement entre 20000 et 1 million g/mole, qui contiennent un faible pourcentage de groupements ioniques (compris entre 0,005% et 10% en mole, préférentiellement entre 0,01% et 5% et plus préférentiellement entre 0,2% et 3%) liés chimiquement et distribués le long des chaînes polymères non ioniques. Ces polymères sont obtenus :

- soit par co-polymérisation entre un monomère fonctionnalisé avec un monomère hydrophobe tel qu'une oléfine. (par exemple: acide acrylique ou méthacrylique avec de l'éthylène).

- soit par modification d'un polymère peu polaire préformé: (exemple sulfonation contrôlée de polystyrène).

- un copolymère styrénique à blocs, de préférence hydrogéné. Les copolymères à blocs sont des élastomères thermoplastiques dans lesquels les chaînes polymères ont une configuration di-bloc, tri-bloc, ou multi-bloc. Les copolymères tri-bloc ont des segments polystyrène (S) aux extrémités de la molécule (de préférence proche de 30% en masse) et un segment élastomère en son centre. La molécule di-bloc a simplement un segment polystyrène attaché à un segment élastomère.

La configuration et la masse moléculaire varient avec le grade du copolymère (la masse moléculaire du polystyrène sera préférentiellement comprise entre 5000 et 30000 g/mol et celle de l'élastomère sera d'environ 5000 g/mol).

5 Les fortes interactions entre le polymère de forte masse et le PCM permettent une pénétration des molécules de PCM dans les macromolécules de polymère. Celles ci ayant des dimensions en solution très importantes, elles s'entremêlent en freinant l'écoulement des couches de PCM auxquelles elles appartiennent, ce qui produit une augmentation de la viscosité de la composition.

10

Dans le cas de polymères non polaires chargés, les groupements ioniques distribués le long des chaînes forment, par association de paires d'ions intermoléculaires, des agrégats riches en ions. Les agrégats formés ayant pour conséquence d'augmenter, en régime semi-dilué, la viscosité de la solution par rapport au même polymère non chargé de masse molaire

15 équivalente.

15

La mise en solution d'un copolymère à bloc dans le PCM s'effectue par ramollissement des segments polystyrène sous l'effet de la température. Les molécules sont alors libres de bouger quand un cisaillement est appliqué. Le polystyrène et les blocs élastomériques sont

20 thermodynamiquement incompatibles. Ainsi, les segments polystyrène en bout de chaîne se regroupent pour former des domaines polystyrène. Les segments élastomères forment des domaines séparés. Au-dessus d'une concentration critique en copolymère, les caoutchoucs tri-bloc forment des gels de PCM avec un comportement élastique (gels cohésifs), tandis que les caoutchoucs di-bloc ont tendance à former des "graisses".

20

25

Sous cisaillement, dans le cas des polymères de forte masse, un laminage des pelotes macromoléculaires a lieu avec une orientation dans le sens de l'écoulement et le pouvoir épaississant s'en trouve abaissé temporairement. Dans le cas des polymères ioniques ou des copolymères à blocs, le cisaillement rompt les liaisons réversibles (ioniques ou physiques)

ce qui conduit également à un abaissement temporaire de la viscosité . Ce phénomène peut être accentué par une élévation de la température..

La consistance d'un matériau à changement de phase à convection bloquée (PCM-CB) tel que défini, dépend:

- 5 - de la concentration en agent texturant,
 - du type du squelette du polymère (plastique, élastomère, ...) ou du copolymère, masse moléculaire, flexibilité, nombre de blocs, etc,
 - du pouvoir solvant du PCM vis-à-vis de l'agent texturant (nature des chaînes),
 - des forces de dispersion,
 - 10 et en plus dans le cas de polymères chargés :
 - de la faculté du solvant (PCM) à ioniser les paires d'ions. Les interactions seront d'autant plus fortes que le solvant est peu polaire.
 - du taux de groupements chargés, nature du groupement ionique (ex pour anionique: carboxylate, sulfonate, phénate, salicylate, phosphonate), type de contre-ions (ex
 - 15 pour anionique: cations: amine, métal, monovalent, multivalent, ...).
- Une combinaison judicieuse de ces paramètres permet d'optimiser le pouvoir isolant du PCM-CB aux températures supérieures à la température de fusion T_f du PCM.

Exemples de compositions :

- 20 Les PCM à convection bloquée peuvent être formés par mise en solution :

- 1a) de polymères hydrocarbonés (apolaires) tels que des polyisobutylènes ou des polyisobutènes (PIB); des polymères d'éthylène, de propylène ou de carbones supérieurs; des copolymères d'éthylène, de propylène ou de carbones supérieurs et leurs dérivés; des
- 25 copolymères à base de diènes conjugués (polybutadiène hydrogéné, copolymères de butadiène-styrène hydrogéné, d'éthylène-butadiène hydrogénés et d'isoprène-styrène hydrogéné) linéaires, tri-blocs (ex. styrène-éthylène-butadiène-styrène, grade G1651 de chez Kraton) ou en étoile; d'autres polymères à base de styrène,
- 1b) de polymères d'esters (polaires) tels que les polyacrylates d'alkyles; les polyméthacrylates d'alkyles; les maléates et fumarates; les itaconates;

1c) de polymères mixtes esters-hydrocarbures tels que des copolymères d'oléfines associés à des esters (OCP-esters); des polymères acrylates ou méthacrylates d'alkyle - styrène; des copolymères acrylates ou méthacrylates d'alkyle - α -oléfines ou polyoléfines.

Ces polymères peuvent être utilisés seuls ou en mélange (mélange de polyisobutène et de diène-styrène hydrogéné, de polymères ou copolymères d'oléfines, de diènes-styrène hydrogéné avec des polymères ou copolymères d'esters, etc) et peuvent être fonctionnalisés par des motifs polaires tels que les imides, les succimides, la vinylpyrrolidone, etc.

Les PCM à convection bloquée peuvent être également formés par mise en solution de polymères ionomères tels que (généralement le polymère ionique est neutralisé par un contre-ion métallique ou organométallique):

2a) des ionomères anioniques cationiques, ou amphotères.

2b) une combinaison des différents ionomères.

2c) des polymères téléchéliques, c'est-à-dire que les groupements ioniques constituent les extrémités des chaînes (dans ce cas, il n'y a que deux groupements ioniques par chaîne et la masse moléculaire est généralement assez faible).

Les groupements ioniques peuvent être anioniques (groupement carboxylate, sulfonate, phosphonate, thioglyconate), cationiques (sels d'ammonium ou de pyridium, sels alcalins (Na, K) ou alcalino-ferreux (Mg, Ca, Ba)), amphotériques, ou zwitterioniques (exemple : carboxylbétaine).

Les principaux ionomères industriels connus sont ceux comportant des groupements carboxylates ou sulfonates. La liste suivante n'est pas limitative :

- Ionomères carboxylés :

25 Copolymère d'éthylène et d'acide méthacrylique ;

Elastomères carboxylés: polymères composés de monomères contenant un acide carboxylique (généralement de l'acide acrylique ou méthacrylique) et des monomères permettant de former des élastomères. Il s'agit par exemple de polymères de styrène-butadiène-acide acrylique, butadiène-acrylonitrile-acide acrylique, butadiène-acide acrylique, ;

Ionomères perfluorocarboxylés ;

- Ionomères sulfonés :

- Terpolymères éthylène-propylène-diène sulfonés (EPDM sulfonés). Un diène préféré est le 5-éthylidène-2-norbornène (ENB) ;

5 - Elastomères sulfonés: polymères composés de monomères sulfonés (généralement du styrène sulfoné) et des monomères permettant de former des élastomères. Les élastomères sulfonés sont dérivés des polymères élastomères choisis dans le groupe constitué de copolymères d'isoprène et de styrène sulfoné, de copolymères de chloroprène et de styrène sulfoné, de copolymères d'isoprène et de butadiène, de copolymères de styrène et de styrène sulfoné, de copolymères de butadiène et de styrène sulfoné, de copolymères de butadiène et de styrène, de terpolymères d'isoprène, de styrène et de styrène sulfoné, de terpolymères de butadiène, de styrène et de styrène sulfoné, caoutchouc butyl, polyisoprène partiellement hydrogéné, polybutylène partiellement hydrogéné, caoutchouc naturel partiellement hydrogéné, polybutadiène partiellement hydrogéné, néoprène. Les méthodes et caractéristiques des ces élastomères sulfonés sont connus de l'homme de l'art (par exemple, dans les documents US-4,447,338, US-4,425, 462,) ;

- polyéthylène chlorosulfoné ;

- ionomères perfluorosulfonés ;

20 - Ionomères téléchéliques : comme les élastomères téléchéliques carboxylés (exemple copolymère de butadiène et d'acrylonitrile fonctionnalisés aux deux extrémités de chaîne) ou des élastomères téléchéliques sulfonés à base de polyisobutylène.

Le polymère ionomère peut être ajouté dans le PCM à des concentrations variant entre 0,01 à 10%, et préférentiellement de 0,1 à 3% en masse par rapport à la masse totale.

Additifs

Pour apporter certaines propriétés spécifiques, les composés suivants seront avantageusement inclus dans les compositions pour certaines applications.

30 1- Additifs solubles :

a) Des additifs antioxydants peuvent être ajoutés soit lors de la mise en œuvre si la température est élevée (ex : Irganox 1010 de chez Ciba), soit lorsque le produit (PCM à convection bloquée) est soumise à une élévation de température en service. Dans ce cas, les plus fréquemment rencontrés sont les dérivés phénoliques (dibutylparacrésol, etc.), les dérivés phénoliques contenant du soufre et les amines aromatiques (phényl α ou β naphthylamine ou les diphényles amines alkylées). Ces antioxydants retardent le processus d'oxydation, grâce à leur action inhibitrice de formation de radicaux libres ou destructive vis-à-vis des hydroperoxydes formés.

b) des agents antibactériens.

10 c) des inhibiteurs de corrosion :

c1) solubles dans le PCM liquide, sont constitués de composés chimiques à caractère polaire qui s'adsorbent facilement sur la surface métallique en formant un film hydrophobe (amines ou amides grasses et dérivés, sulfonates d'alcalino-terreux, etc.) ;

15 c2) solubles dans l'eau et agissant par passivation de la phase eau (nitrite de sodium par exemple).

2- Charges :

Des charges insolubles telles que microbilles de verres creuses, cendres volantes, macrobilles, fibres creuses, composés argileux, etc, seront avantgousement ajoutées au PCM-CB pour ajuster sa densité et/ou sa conductivité thermique.

3- Solvants :

Pour fluidifier le PCM à convection bloquée, on peut utiliser des hydrocarbures d'origine pétrolière tels que des solvants hydrocarbonés, des coupes de distillation, des huiles à prédominance aromatique, naphthénique ou paraffinique obtenues par procédés d'extraction au solvant ou par procédés d'hydrotraitement profond, des solvants ou des coupes obtenus par procédé d'hydroisomérisation d'extraits paraffiniques d'origine pétrolière ou de synthèse de type Fischer Tropsch, des solvants et des composés obtenus par synthèse, comme par exemple des composés oxygénés de type ester, des hydrocarbures de synthèse tels les

polyoléfines hydrogénées, etc. Un co-solvant du PCM peut également être utilisé pour contrôler et régler l'influence de la température sur la viscosité.

Le matériau PCM à convection bloquée (PCM-CB) est typiquement constitué de 60 à
5 99,99 % de PCM liquide et d'agent texturant en complément. On ajoute éventuellement des additifs (<10%), des charges (5 à 60%), et des solvants (0,2 à 20%).

Exemples de formulation :

- 1) Dans le cas d'un PCM apolaire tel qu'un mélange de paraffines de viscosité proche de
10 5 mPa.s à 40°C. Une formulation à convection bloquée à base de ce PCM, contenant environ 15% d'un produit à base de butadiène-styrène hydrogéné (PBSH) et 0,5% d'agent antioxydant, possède une viscosité de 100000 mPa.s à 40°C. Cette viscosité est abaissée de 50% (50000 mPa.s) sous un cisaillement de $5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ et de 70% (40000 mPa.s) sous le même cisaillement à 80°C.
- 15 2) La gélification d'un litre de PCM liquide est obtenue par dissolution de quelques dizaines de grammes/litre d'un ionomère sulfoné neutralisé par un sel de zinc et possédant un taux de sulfonate de l'ordre de 30 milléquivalent/100g.

20 Applications

Les matériaux PCM à convection bloquée qui ont été décrits peuvent être utilisés par exemple pour l'isolation thermique de conduites sous-marines.

Dans la demande de brevet FR 98/16.791 déjà citée, est décrit un dispositif d'isolation thermique de conduites sous-marines destinées à être posée sur le fond à grande
25 profondeur. Le dispositif comporte un revêtement extérieur composé d'un matériau à changement de phase liquide/solide (PCM) quasiment incompressible ayant une température de fusion intermédiaire entre la température des effluents circulant dans la ou les conduites et la température du milieu extérieur, et d'une matrice absorbante entourant

au plus près la ou les conduites. Les conduites et leur revêtement sont placées dans une enveloppe de protection résistante et déformable.

Le revêtement extérieur constitué de la matrice imprégnée de PCM décrite dans le document antérieur, pourra ici être avantageusement remplacé par l'un des PCM à convection bloquée qui viennent d'être décrits, avec comme résultat, une amélioration de l'isolation thermique des conduites et une simplification des opérations de mise en place autour de la ou des conduite(s), par pompage par exemple à une température supérieure à la température de fusion T_f , très appréciable quand l'assemblage de conduites à isoler est complexe. Le pompage est facilité en ce que sous cisaillement, la viscosité du matériau diminue.

On a décrit des applications du matériau à l'isolation thermique de conduites d'acheminement de fluides et notamment d'hydrocarbures. Il est bien évident cependant qu'un tel matériau peut servir dans tout autre application où l'on recherche une très faible conductivité thermique associée à une restitution d'énergie.

REVENDICATIONS

- 1) Procédé pour fabriquer un matériau à base de matériau à changement de phase (PCM), présentant une faible conductivité thermique, caractérisé en ce qu'il comporte la
5 combinaison avec un matériau à changement de phase, d'un agent texturant choisi pour réduire très fortement la convection thermique à une température supérieure à la température de fusion du matériau à changement de phase et dont la capacité gélifiante ou viscosifiante chute temporairement sous cisaillement.
- 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte la combinaison d'un
10 agent texturant en solution dans le matériau à changement de phase.
- 3) Matériau à base de matériaux à changement de phase (PCM) présentant une faible conductivité thermique à une température supérieure à la température de fusion du matériau à changement de phase, caractérisé en ce qu'il comporte en combinaison un matériau à
15 changement de phase (PCM) et un agent texturant choisi pour réduire très fortement la convection thermique à une température supérieure à la température de fusion du matériau à changement de phase, et dont la capacité gélifiante ou viscosifiante chute temporairement sous cisaillement.
- 4) Matériau selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il comporte en combinaison un
20 matériau à changement de phase (PCM) et l'un au moins, ou leurs mélanges, des polymères choisis dans le groupe constitué par : les polymères hydrocarbonés (apolaires) non dispersants ou dispersants, les polymères d'ester (polaires) non dispersants ou dispersants, ou des polymères mixtes esters-hydrocarbures non dispersants ou dispersants.
- 5) Matériau selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il comporte en combinaison un
25 matériau à changement de phase (PCM) et un polymère texturant ionomère défini comme constitué de macromolécules contenant un faible pourcentage de groupements ioniques liés chimiquement et distribués le long de chaînes (squelettes) non ioniques.
- 6) Matériau selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polymère texturant dit ionomère comportent des groupements anioniques : tels carboxylate, sulfonate, phénate,

salicylate, phosphonate, thioglyconate), et/ou des groupements cationiques : tels sel d'ammonium, de pyridium ou des sels organométalliques, alcalins ou alcalinoferreux, et/ou des groupements amphotériques, et/ou zwitterioniques, tels les carboxylbétaines.

- 7) Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte de
5 60 à 99,99% de PCM liquide et le complément en agent texturant, en masse.
- 8) Matériau selon l'une des revendications 3 à 7, caractérisé en ce qu'il comporte en outre au moins un additif soluble agissant comme anti-oxydant ou antibactérien ou un inhibiteur de corrosion.
- 9) Matériau selon l'une des revendications 3 à 8, caractérisé en ce qu'il comporte en outre
10 au moins une charge insoluble destinée à ajuster sa densité ou sa conductivité thermique.
- 10) Matériau selon l'une des revendications 3 à 9, caractérisé en ce qu'il comporte en outre au moins un solvant destiné à contrôler la viscosité.
- 11) Application du matériau selon l'un des revendications 3 à 10 à l'isolation thermique de conduites d'acheminement de fluides et notamment d'hydrocarbures, le produit étant utilisé
15 comme revêtement des conduites.
- 12) Application du matériau selon l'un des revendications 3 à 11 à l'isolation thermique de conduites d'acheminement de fluides et notamment d'hydrocarbures, le produit étant utilisé comme revêtement des conduites et interposé entre elles et une enveloppe extérieure de protection.
- 20 13) Application du matériau selon l'un des revendications 3 à 12 à l'isolation thermique de conduites d'acheminement de fluides et notamment d'hydrocarbures par injection du matériau dans l'intervalle entre les conduites et une enveloppe extérieure de protection.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/00405

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K5/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 665 939 A (LAING INGEBORG) 30 May 1972 (1972-05-30) column 1, line 60 - line 66 claims 1,19	1-7
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198228 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class G04, AN 1982-58205E XP002180773 & JP 57 090083 A (AJINOMOTO KK), 4 June 1982 (1982-06-04) abstract	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 May 2002

Date of mailing of the international search report

29/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02/00405

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199311 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 1993-088888 XP002180774 & JP 05 032964 A (COSMO OIL CO LTD), 9 February 1993 (1993-02-09) abstract</p>	1-3
A	<p>FR 2 788 100 A (BOUYGUES OFFSHORE) 7 July 2000 (2000-07-07) cited in the application the whole document</p>	3,11-13
A	<p>US 5 709 740 A (HAIDER M ISHAQ ET AL) 20 January 1998 (1998-01-20) claim 1</p>	1,3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/00405

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3665939	A	30-05-1972	AT 308994 B BE 734094 A DE 1928694 A1 DE 1966718 A1 FR 2010241 A5 GB 1282756 A JP 53006108 B JP 55038576 B JP 57023735 A SE 402316 B SE 364767 B	15-06-1973 05-12-1969 11-12-1969 31-01-1974 13-02-1970 26-07-1972 04-03-1978 04-10-1980 08-02-1982 26-06-1978 04-03-1974
JP 57090083	A	04-06-1982	NONE	
JP 5032964	A	09-02-1993	NONE	
FR 2788100	A	07-07-2000	FR 2788100 A1 AU 3049700 A BR 9908377 A CN 1292074 T EP 1058800 A1 WO 0040886 A1	07-07-2000 24-07-2000 31-10-2000 18-04-2001 13-12-2000 13-07-2000
US 5709740	A	20-01-1998	WO 9731081 A1 US 5772949 A	28-08-1997 30-06-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De XXXX de Internationale No
PCT/FR 02/00405

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C09K5/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C09K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 665 939 A (LAING INGEBORG) 30 mai 1972 (1972-05-30) colonne 1, ligne 60 - ligne 66 revendications 1,19 ---	1-7
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198228 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class G04, AN 1982-58205E XP002180773 & JP 57 090083 A (AJINOMOTO KK), 4 juin 1982 (1982-06-04) abrégé --- -/--	1-3

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 mai 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/05/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Puetz, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 02/00405

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199311 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 1993-088888 XP002180774 & JP 05 032964 A (COSMO OIL CO LTD), 9 février 1993 (1993-02-09) abrégé</p>	1-3
A	<p>FR 2 788 100 A (BOUYGUES OFFSHORE) 7 juillet 2000 (2000-07-07) cité dans la demande le document en entier</p>	3, 11-13
A	<p>US 5 709 740 A (HAIDER M ISHAQ ET AL) 20 janvier 1998 (1998-01-20) revendication 1</p>	1, 3

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 02/00405

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3665939	A	30-05-1972	AT 308994 B	15-06-1973
			BE 734094 A	05-12-1969
			DE 1928694 A1	11-12-1969
			DE 1966718 A1	31-01-1974
			FR 2010241 A5	13-02-1970
			GB 1282756 A	26-07-1972
			JP 53006108 B	04-03-1978
			JP 55038576 B	04-10-1980
			JP 57023735 A	08-02-1982
			SE 402316 B	26-06-1978
			SE 364767 B	04-03-1974
JP 57090083	A	04-06-1982	AUCUN	
JP 5032964	A	09-02-1993	AUCUN	
FR 2788100	A	07-07-2000	FR 2788100 A1	07-07-2000
			AU 3049700 A	24-07-2000
			BR 9908377 A	31-10-2000
			CN 1292074 T	18-04-2001
			EP 1058800 A1	13-12-2000
			WO 0040886 A1	13-07-2000
US 5709740	A	20-01-1998	WO 9731081 A1	28-08-1997
			US 5772949 A	30-06-1998